



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Silvia-Maria Franov

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Spremnici molekula – Prostori budućnosti

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Ivica Đilović

Zagreb, 2019.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

6. rujna 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna 2019.

Mentor rada: doc. dr. sc. Ivica Đilović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VIII
§ 1. UVOD.....	9
<i>1.1.1. Povijesni razvoj supramolekulske kemije.....</i>	<i>9</i>
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	12
2.1. Klasifikacija spremnika molekula prema karakteristikama gosta	12
<i>2.1.1. Kationski receptori.....</i>	<i>12</i>
<i>2.1.2. Anionski receptori.....</i>	<i>15</i>
2.2. Klasifikacija molekularnih spremnika prema strukturi spremnika	17
<i>2.2.1. Karceranidi- zatvoreni spremnici molekula.....</i>	<i>17</i>
<i>2.2.2. Polukarcerandi- otvoreni spremnici molekula.....</i>	<i>18</i>
2.3. Metal-organske mreže	23
2.4 Koncepti spremnika molekula u nanokemiji.....	26
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXVIII

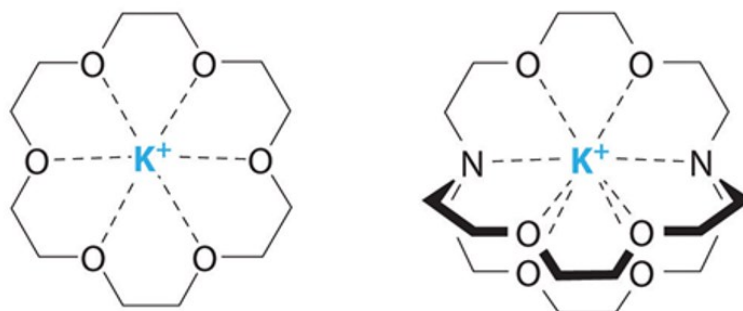
§ Sažetak

Kemijske vrste ili kemijske spojeve koji mogu vezati određene molekule ili plinove nazivamo spremnicima molekula. U tom kontekstu, spremnici molekula su domaćini, a vezane komponente gosti. U gruboj podjeli, postoje molekule koje mogu zatočiti druge molekule i postoje materijali u čijim se kristalnim strukturama mogu pronaći šupljine i/ili kanali u koje se mogu pospremiti druge tvari. U prvom slučaju, od presudne su važnosti prostorna građa i ostala svojstva molekule domaćina, dok su u drugom ipak bitnije veličina šupljina i kanala (manje ovisi o prostornoj građi osnovnih građevnih jedinica, molekula). Do danas, spremnici molekula su se pokazali korisnima u mnogim granama industrije. Primjerice, u razvoju novih materijala poboljšanih svojstava, senzora i katalizatora, u pripravi lijekova, odnosno sustava za dostavu lijekova, u procesima sanacije radioaktivnog otpada. Pored toga, uporaba ekološki prihvatljivih goriva, poput vodika, neodvojiva je od razvoja učinkovitih spremnika, onih koji mogu uskladištiti veliku količinu plina u odnosu na svoju masu.

§ 1. UVOD

1.1.1. Povijesni razvoj supramolekulske kemije

Postojanje međumolekulskih sila prvi je postulirao J. D. van der Waals 1873. Međutim, supramolekulska kemija ima svoje filozofske korijene u radu nobelovca H. E. Fischera koji je pisao o molekulskom prepoznavanju kod interakcija molekula enzima i supstrata. Početkom dvadesetog stoljeća istraživanja o nekovalentnim interakcijama su u porastu, a 1912. T. S. Moore i T. F. Winmill prvi puta spominju pojam vodikove veze, dok 1920. Latimer i Rodebush objavljuju rad o vodikovim vezama unutar molekule vode. Primjena ovih principa dovodi do boljeg shvaćanja proteinske strukture kao i ostalih bioloških procesa. Do većeg proboja dolazi 1960.-ih, kada je Charles J. Pedersen sintetizirao i opisao krunaste etere. Njegov rad su slijedili drugi istraživači, uključujući Donalda J. Crama, Jean-Marie Lehna i Fritza Vogtlea, i proširili na sintezu ion-selektivnih kavezastih struktura, kriptanada (slika 1, desno).¹ Radeći na razvoju kompleksa „domaćin-gost“, u kojima molekula domaćina selektivno prepoznaje i veže molekulu gosta postavili su temelje jednoj novoj grani kemije. Za svoj su rad u području supramolekulske kemije 1987. Cram, Lehn i Pedersen dobili Nobelovu nagradu za kemiju. Danas supramolekulska kemija predstavlja vrlo produktivno područje kemije zahvaljujući primjeni pripremljenih materijala, ponajviše u nanokemiji, koja otvara mnoga vrata budućim istraživanjima u medicini, tehnologiji, zaštiti okološa, kemijskoj katalizi itd. Sve veći je interes i za molekularne nanostrojeve za čiji su razvoj posebno zaslužni J. P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart i B. L. Fering koji su 2016. podijelili Nobelovu nagradu za kemiju.



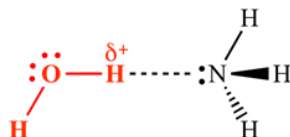
Slika 1. Kompleksi kalijevih iona s krunastim eterom (lijevo) i kriptandom (desno).

1.1.2. Spremnici molekula

Sposobnost nekih molekula – domaćina – da prepoznaju i u svojim šupljinama „ugoste“ druge molekule čini ih veoma atraktivnima za primjenu u biologiji i medicini (biosenzibilizacija, primjena lijekova), u znanosti o okolišu (detekcija i odvajanje toksičnih kemijskih vrsta) te u kemijskoj sintezi (katalitičke reakcije). To su samo neki od razloga zbog kojih gotovo već 50 godina kemičari proučavaju i poboljšavaju razna svojstva molekula domaćina, pritom pazeći na raznolikost molekula gostiju i medija u kojemu se one mogu pronaći (vodene otopine ili organska otapala).

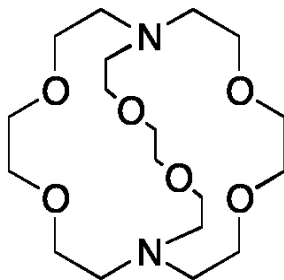
Postoji više načina na koje se mogu pripremiti spremnici molekula, od čiste (kovalentne) sinteze do supramolekulske sinteze u kojoj presudnu, završnu ulogu u prepoznavanju i vezanju molekula gostiju imaju nekovalentne interakcije. To su zbog svoje usmjerenosti u prostoru ponajprije vodikove veze, ali svakako ne treba zanemariti utjecaj hidrofobnih i drugih interakcija.

Vodikova veza predstavlja najvažniji i najčešći alat u supramolekulskoj sintezi. Pouzdana je, može varirati u jakosti i za razliku od drugih interakcija, usmjerena je u prostoru. Dakle, s vodikovom vezom mogu se postići mnogi preduvjeti za uspješno skladištenje molekula. Vodikova veza privlačna je interakcija između atoma vodika iz molekule ili njezinog fragmenta $X-H$, u kojoj je X elektronegativniji od H , i atoma ili grupe atoma iste ili druge molekule, za koju postoji dokaz o stvaranju veze. Uobičajena vodikova veza prikazuje se kao $X-H \cdots Y-Z$, gdje točkice predstavljaju vezu (slika 2). $X-H$ je donor vodikove veze, a acceptor može biti atom ili anion Y , ili fragment ili molekula $Y-Z$, gdje je Y kovalentno povezan sa Z . U nekim su slučajevima X i Y identični. U specifičnijim slučajevima, X i Y su identični, a udaljenosti $X-H$ i $Y-H$ su jednake što vodi do simetrične vodikove veze. U svakom slučaju, akceptor je regija bogata elektronima, poput (ali nije samo na to ograničena) slobodnih elektronskih parova na Y ili par u $Y-Z$ π -vezi. U praksi, X i Y su najčešće atomi kisika i dušika.²



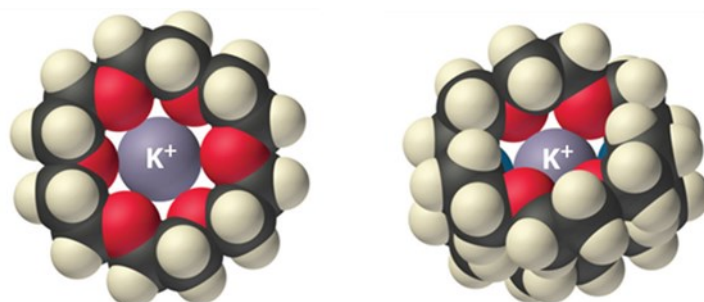
Slika 2. Prikaz vodikove veze.

Detalji u prostornoj građi molekule spremnika, ponajprije veličina i oblik šupljine, fleksibilnost, odnosno prilagodljivost, određuju koje se molekule mogu vezati, a koje ostaju u vanjskoj fazi (prostor izvan šupljine). Selektivnost prema određenim gostima određena je mnogim čimbenicima, od kojih su najvažniji komplementarnost veznog mjesta domaćina i građe gosta (za iznimnu selektivnost nužan preduvjet je brzina prilagodbe – uspješan će domaćin biti onaj kojemu je potrebno manje vremena za preorganizaciju) i kooperacija veznih mjesta domaćina i gosta. Kako bi došlo do vezanja, molekula domaćina mora posjedovati odgovarajuća vezajuća mjesta za molekulu gosta. U veznom mjestu domaćina ostvaruju se interakcije koje su usmjerene prema gostu. Pažljivim dizajnom moguće je prirediti molekule spremnika s točno određenim brojem elektron-donorskih/akceptorskih atoma, točno određene geometrije itd. Time se stvaraju preduvjeti za selektivno prepoznavanje i vezanje točno određenih gostiju. Kooperacija omogućuje zajedničko djelovanje dvaju ili više aktivnih mjesta kako bi se stvorilo područje veće i jače interakcije. Utjecaje svih ovih čimbenika na selektivnost i stabilnost kompleksa domaćina i gosta kvantitativno određujemo konstantom vezanja čija se vrijednost određuje na temelju eksperimentalnih podataka (NMR- ili UV-Vis-titracijama). Pritom se ne smije zanemariti i utjecaj molekula otapala na formiranje kompleksa. U otopinama, molekule domaćina i gostiju su okružene molekulama otapala s kojima ostvaruju interakcije. Stoga, prije nastajanja kompleksa molekule domaćina i gostiju moraju se riješiti molekula koje ih okružuju, što je energijski zahtjevan proces. Često, energija koja se oslobodi stvaranjem kompleksa mora biti veća (po apsolutnoj vrijednosti) od one koju je potrebno uložiti za desolvatiranje molekula domaćina i gosta. Temeljem navedenih varijabli koje mogu utjecati na stvaranje kompleksa domaćina i gosta, postoje različite podjele spremnika molekula. U ovom radu prikazat će se podjela prema karakteristikama gosta (naboj, volumen, prostorna građa i slično) i sposobnosti domaćina da veže ili otpusti gosta s ili bez kidanja kovalentnih veza (interakcije između domaćina i gosta su uvijek nekovalentnog karaktera).



Slika 4. Kryptofix® 222

Veličina šupljine u molekuli tog spoja usporediva je s onom u molekuli dibenzo-[18]-kruna-6 etera (slika 5). Međutim, zbog rigidnosti strukture (koja je uvjetovana građom molekule) konstanta vezanja kalijevih iona u kompleksu s kriptandom je 10000 puta veća od one spomenutog etera (mjereno u metanolnoj otopini).

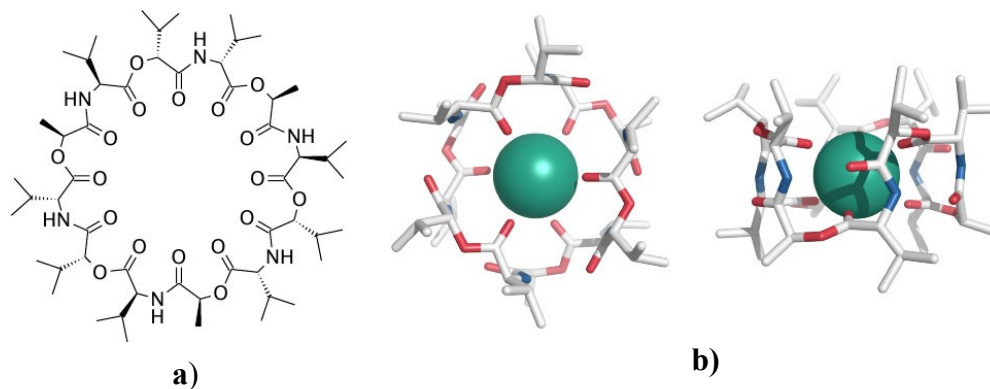


Slika 5. Prikaz kalotnih modela kompleksa dibenzo[18]kruna-6 etera (lijevo) i kriptanda 2.2.2 (desno) s kalijevim ionima.

Slično tome, kriptand [2.2.1] je selektivan za natrijeve ione (jedan alifatski lanac koji povezuje atome dušika manji je za $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ skupinu od ostalih) jer svojom veličinom odgovaraju šupljini molekule domaćina.

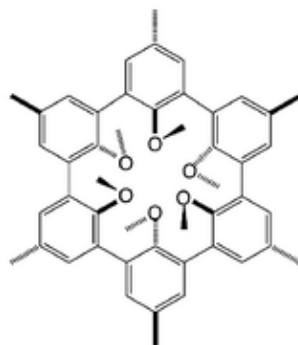
U radovima o sintezi kriptanada pokazano je da se najveće iskorištenje reakcije može ostvariti korištenjem većih volumena otapala (većim razrjeđenjem) ili predloškom potpomognutom sintezom. Sintaza u uvjetima velikog razrjeđenja češće je korištena tehnika jer se smanjuje broj neželjenih produkata, ali su reakcije dugotrajnije. Predloškom potpomognuta sinteza (najčešće jednostavniji kation metala) potiče ciklizaciju spoja čime se izbjegava moguća polimerizacija.⁴

Dizajn molekule domaćina koji će biti selektivan za određene katione je zahtjevan zadatak jer je selektivnost određena velikim brojem čimbenika (koji su spomenuti na početku rada). Iako nije nužno dominantna, podudarnost u veličinama domaćina i gosta jako je važna, što je pokazano u slučaju proučavanja interakcija između molekula valinomicina i natrijevih, odnosno kalijevih iona. Za razliku od natrijevih iona koji su manji, molekula valinomicina (slika 6a) će vezati samo kalijeve ione (slika 6b).⁵



Slika 6. **a)** Molekula valinomicina, sadrži naizmjenične esterske i peptidne veze te isključivo hidrofbne bočne lance. **b)** Molekula valinomicina se čvrsto omota oko kalijevog iona, okružujući ga atomima kisika iz karbonilnih skupina (ion-dipol interakcija). Hidrofobna vanjska strana kompleksa omogućava mu ugradnju u stanične membrane (pa se može reći da takvi spojevi povećavaju permeabilnost iona).

Za razliku od molekula krunastih etera, pa čak i kriptanada, koje su relativno fleksibilne u otopini, Cram i suradnici su proučavali spojeve rigidnije prostorne građe. Ti spojevi, nazvani sferandi, priređeni su tako da su u svom središtu posjedovali šupljinu s oktaedarskim rasporedom donorskih atoma, upravo idealnim za ostvarivanje interakcija s mnogim metalnim kationima. Rigidnost je postignuta sa spojenim benzenskim podjedinicama s ograničenom mogućnošću rotacije (zbog repulzije metoksi skupina, slika 7).⁶

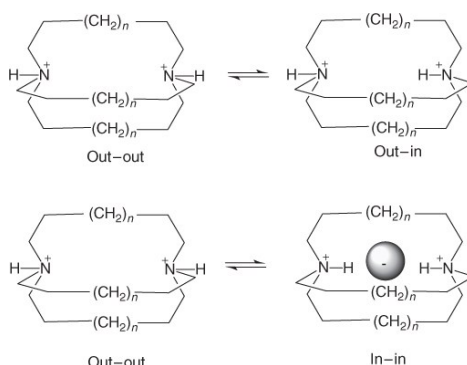


Slika 7. Prikaz molekule sferanda

2.1.2. Anionski receptori

Kemija anionskih receptora tiče se dizajna molekula domaćina koji prepoznaju vrste koje nose negativan naboj. Obično je riječ o jednostavnijim anorganskim anionima koje često valja ukloniti iz budućeg otpada ili detektirati u smjesama u kojima je njihova koncentracija niska. Anionski receptori se mogu koristiti i u liječenju bolesti, poput cistične fibroze, koja je povezana s problemima u transportu kloridnih iona.⁷

Istraživanja anionskih receptora započela su radom dvojice znanstvenika, Simmonsa i Parka koji su proučavali spojeve nazvane katapinandi (od grčke riječi *katapino*, što u prijevodu znači progutati).⁸ Riječ je o bicikličkim aminima koji mogu vezati jednostavnije anione (oblika kugle i jednostruko nabijene, kao što su halogenidni ioni). Prostorna građa im je takva da u svom središtu posjeduju šupljinu čiji su oblik i veličina određeni duljinom alifatskih lanaca koji povezuju atome dušika. Ako su atomi dušikova protonirani, postaju jako dobri donori vodikove veze. U kompleksu s anionima obje N–H skupine su usmjerene prema središtu molekule (tzv. *in-in* konformacija, slika 8).



Slika 8. Prikaz različitih konformacija molekule katapinanda (u odnosu na položaj N–H skupine).

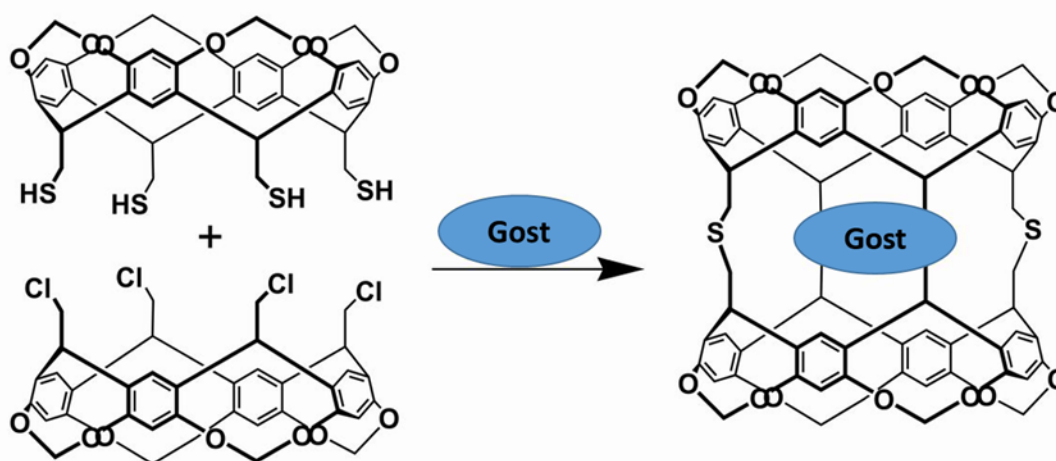
Zbog svojih su svojstava, prostorna građa, veličina, naboj, gustoća naboja, anioni veoma zahtjevni gosti. Uz uobičajene geometrijske zahtjeve, a to su položaji donora vodikovih veza (dominantna interakcija), treba voditi računa i o usklađenosti raspona pH-vrijednosti (primjerice, ne smije se dogoditi da su pri nekoj pH-vrijednosti molekule gosta i domaćina neprotonirane jer neće doći do povoljne interakcije). Uspješna molekula receptora je obično protonirana pri pH-vrijednosti na kojoj je anion deprotoniran.⁹ Međutim, u prirodi je moguće pronaći i neutralne receptore koji su izrazito selektivni prema nekim anionima (poput sulfata ili fosfata).¹⁰

Neki od najjednostavnijih, ali i najefektivnijih spojeva receptora aniona sadrže gvanadinske skupine. Ovakve skupine su izrazito polarne i odlični donori vodikove veze, stoga se često koriste u pripravi molekula domaćina. Topljivi su u vodi i relativno se lagano protoniraju ($pK_a = 13,5$), a njihovi kompleksi s anionima su izrazito stabilni čak i u kompetitivnim okruženjima (slučajevi u kojima se i molekule otapala „bore“ za anione).¹¹

2.2. Klasifikacija molekularnih spremnika prema strukturi spremnika

2.2.1. Karceranidi- zatvoreni spremnici molekula

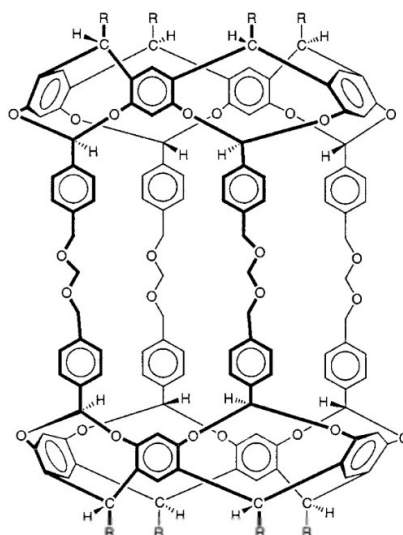
Karcerandi (od latinske riječi carcer, što znači zatočen) su molekule s unutarnjim šupljinama, kavezima koji su dovoljno veliki da prime molekule gosta. Karakteristične su po tome što nakon stvaranja kompleksa domaćina i gosta, molekula gosta ne može izaći iz kaveza čak ni pri povišenim temperaturama.¹² Od prve sinteze karceranda sredinom 1980.-ih pa do danas, pripravljeno je veliko mnoštvo i karceranda čija su svojstva ispitivana. Njihove su molekule izgrađene od dva dijela koji građom podsjećaju na čašu, s hidrofobnom šupljinom pogodnom za „udomljavanje“ neutralnih molekula. Nasuprot tome, polukarcerandi su spojevi čije molekule omogućuju gostima ulazak u šupljinu (i izlazak pri povišenim temperaturama; ali će zato formirati stabilne komplekse pri sobnoj temperaturi). Prisutnost građom komplementarne molekule gosta ključna je za zatvaranje kaveza (slika 9). U odsutnosti gosta ili molekula otapala koje su dovoljno male da mogu ući u kavez domaćina, ne dolazi do formiranja kompleksa i zatvaranja samog kaveza. U slučaju da postoji više komplementarnih molekula gosta dolazi do selektivnosti domaćina te samo jedna molekula ulazi unutar kaveza. Također, Cram je sa suradnicima pokazao da nijedna gostujuća vrsta ne može ući ili izaći iz kaveza domaćina bez pucanja kovalentnih veza.¹² Kompleksi karceranada s trajno zatočenim molekulama gosta još se nazivaju karcepleksi.



Slika 9. Shematski prikaz sinteze prvog karceranda.

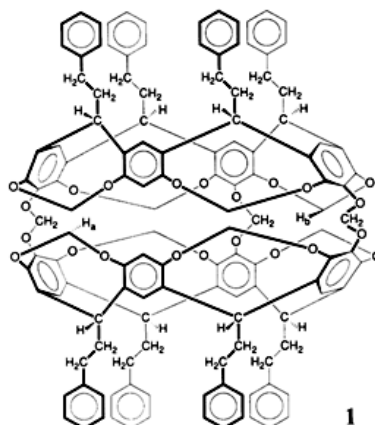
2.2.2. Polukarcerandi- otvoreni spremnici molekula

Polukarcerandi, za razliku od karceranada, mogu zatočiti i osloboditi molekule gosta pri povišenim temperaturama bez pucanja kovalentnih veza u domaćinu, dok pri sobnoj temperaturi tvore stabilne polukarceplekse. Polukarcepleks je jednostavno naziv za kompleks polukarceranda i molekule gosta. Otkriveno je da su temperature pri kojima će doći do raspada kompleksa povezane s veličinom i oblikom gosta. Velik broj polukarceranda je sintetiziran povezivanjem dvaju kavitanda s četiri odgovarajuća vezajuća mjesta (slika 10).¹³ U novije vrijeme proučavaju se i veći polukarcerandi, koji su nastali povezivanjem tri do osam kavitandskih podjedinica.^{14,15}



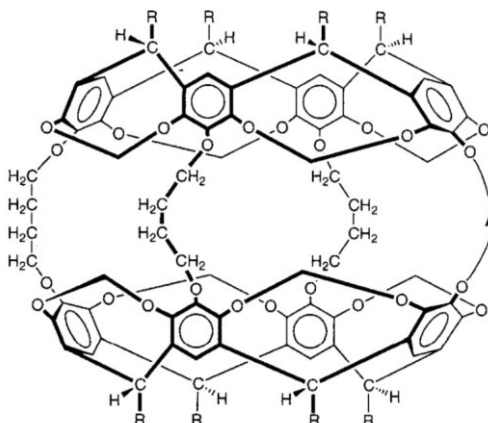
Slika 10. Prikaz molekule polukarceranda

Dobivene šupljine su prikladne za „udomljavanje“ gostiju, različitih oblika i veličina, od atoma ksenona do ogromnih molekula fullerena C₆₀.¹⁶ Šupljina polukarceranda štiti molekule gosta od okoline te je na taj je način moguće stabilizirati spojeve koji su izrazito reaktivni pri sobnoj temperaturi. Domaćin može zaštititi gosta od sudjelovanja u nepoželjnim reakcijama, kao što je Diels-Alderova reakcija. Ovaj je pristup primijenjen za stabilizaciju vrlo reaktivnog ciklobutadiena, tzv. Mona Lise organske kemije. Polukarcerand **1** (slika 11) posjeduje dovoljno veliku šupljinu za primanje molekula ciklobutadiena s ulazom koji omogućuje ulazak i izlazak gostiju pri temperaturama višima od 100 °C.¹⁷



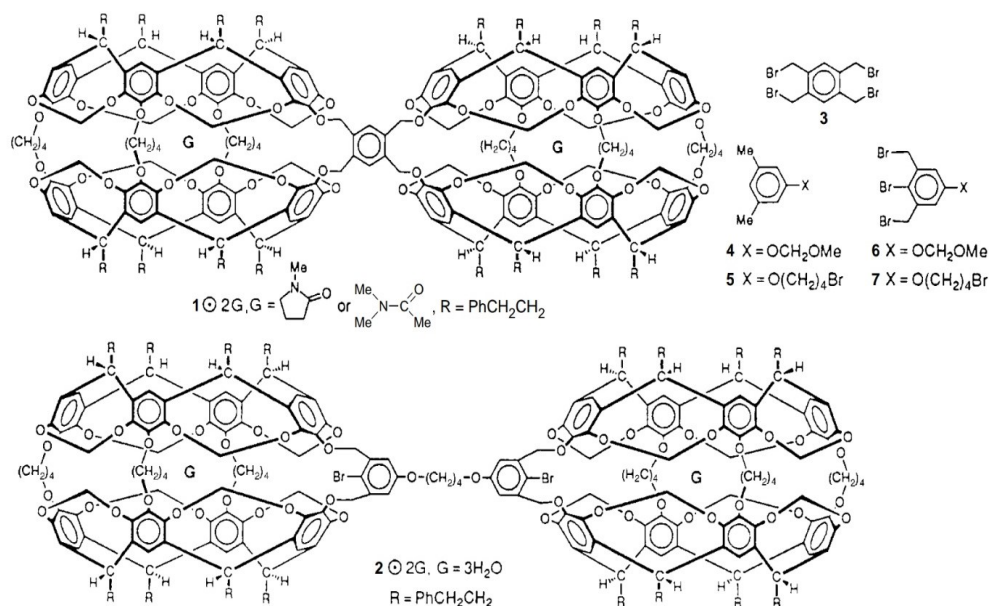
Slika 11. Polukarceranad s dovoljno velikom šupljinom za smještaj molekule ciklobutadiena.

Kako bi se istražio utjecaj duljine mostova i veličine gostiju na formiranje kompleksa i njegovu stabilnost u otopini, istraživao je sustav u kojem su se molekule polukarceranda razlikovale u sastavu i duljini lanca koji je povezivao kavitande (ostali lanci su bili identični, butilenski). U kompleksima s 1,4-dimetoksibezenom primijećeno je da produljenje lanca A (slika 12) smanjuje stabilnost kompleksa. Drugim riječima, što je lanac A dulji to molekule gosta lakše napuštaju šupljinu domaćina.¹⁸



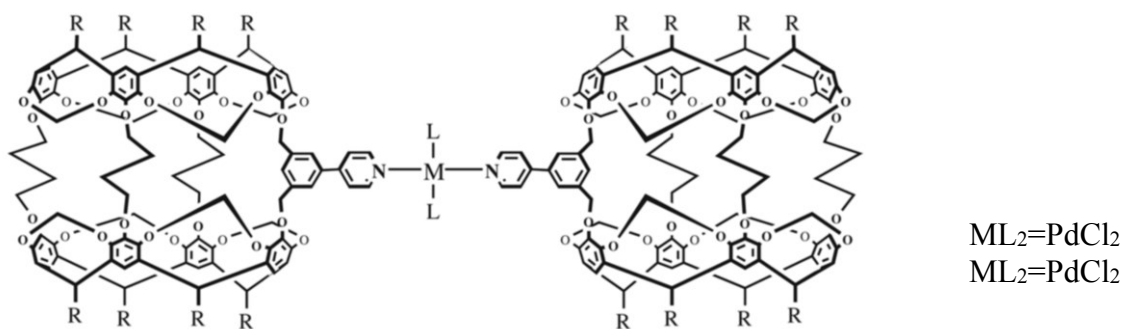
Slika 12. Prikaz polukarceranda s tri identična mosta i četvrtim varijabilnim.

Zanimljivo istraživanje na temu kovalentno povezanih polukarceranada u svom su radu opisali J. Yoon i D. J. Cram. Promatrali su mogućnost prijenosa elektrona između zatočenih molekula gosta koje nisu bile u fizičkom kontaktu (svaki se nalazio u zasebnom polukarcerandu, a šupljine polukarceranada nisu nužno bile identične, slika 13).¹⁹ U budućnosti se očekuje da će se kontrolom udaljenosti između polukarceranada i arhitekturom njihovih šupljina moći prirediti polimeri molekula domaćina koji će moći provoditi elektrone.



Slika 13. Kovalentna sinteza dvaju polukarceranda (preuzeto iz reference 26).

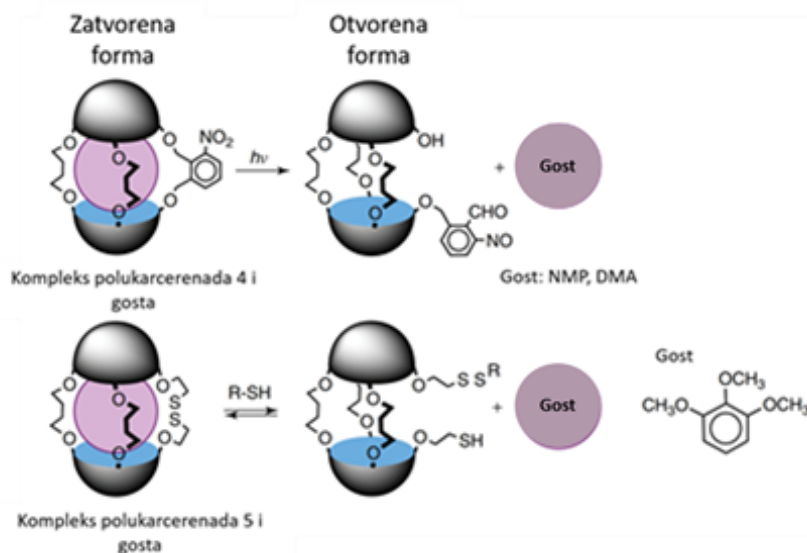
Polimerizaciju molekula domaćina moguće je postići korištenjem skupina koje se vežu na metalne ione. Na slici 14 prikazan je primjer dimera polukarceranda u kojemu su monomeri povezani paladijev(II) ili platinin(II) ionima.²⁰



Slika 14.

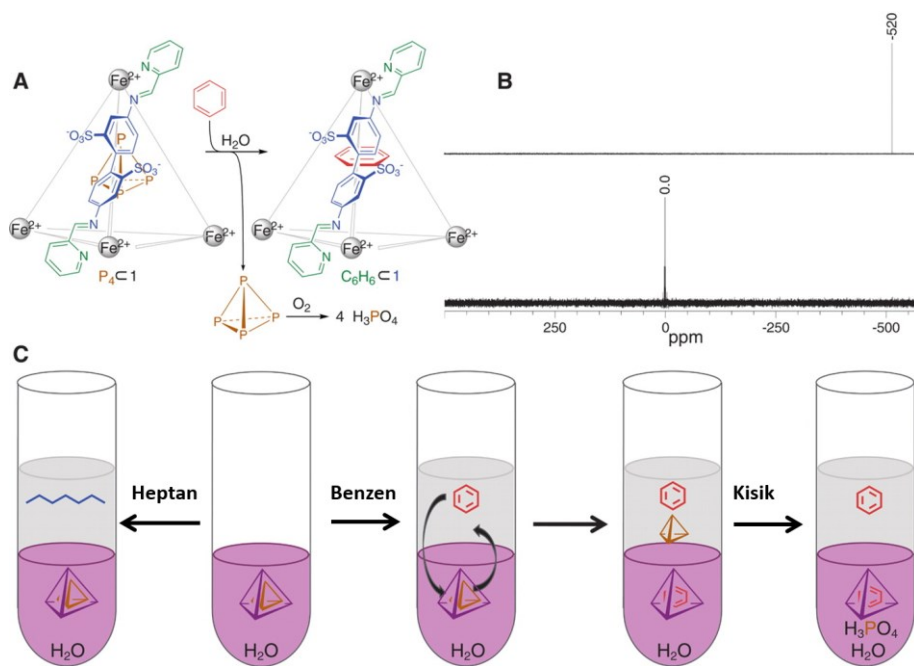
Polukarcepleksi su vrlo stabilni pri sobnoj temperaturi i omogućuju izolaciju/razdvajanje specifičnih molekula gosta, no s druge strane disocijacija ili izmjena gostiju se odvija vrlo sporo. Kako su polukarcepleksi zanimljivi kao transportne molekule, bilo bi poželjno odrediti uvjete pri kojima će doći do spontanog otpuštanja molekule gosta. Tu se javlja ideja ogradenih polukarcepleksa (eng. *gated carceplex*).²¹ Glavni motiv ovakve ideje je vanjskim poticajem ili signalom „aktivirati“ polukarcepleks i stimulirati njegov prelazak iz forme s malim ulazom (zatvoreniji oblik) u formu s proširenim ulazom (otvoreni oblik) koji će omogućiti spontanu

razmjenu gosta prvi sobnoj temperaturi. Prelazak iz jedne forme u drugu između zatvorenog i otvorenog stanja može biti reverzibilan ili ireverzibilan. Može se ostvariti putem konformacijske promjene domaćina ili pucanjem kovaletnih veza polukarceranda kao rezultat fotokemijske ili redoks-reakcije, promjene pH-vrijednosti, dodavanjem metalnog kationa ili ipak nukleofila. Piatnitski i Deshayes razvili su fotoosjetljive polukarcerande **4**, koji su stabilini u mraku, no tijekom izlaganja UV-zračenjem dolazi do otuštanja gosta prilikom pucanja eterske veze. S druge strane redoks-aktivni polukarcerandi **5** su slične strukture, ali ostvaruju jednu disulfidnu vezu. Kao molekulu gosta mogu primiti, primjerice 1,2,3-trimetoksibenzen tvoreći stabilan kompleks. Redukcijom disulfidnog mosta s prikladnim reagensom moguće je „proširiti“ ulaz i pritom otpustiti molekulu gosta (slika 15).²²



Slika 15. Opuštanje molekule gosta uslijed vanjskog poticaja

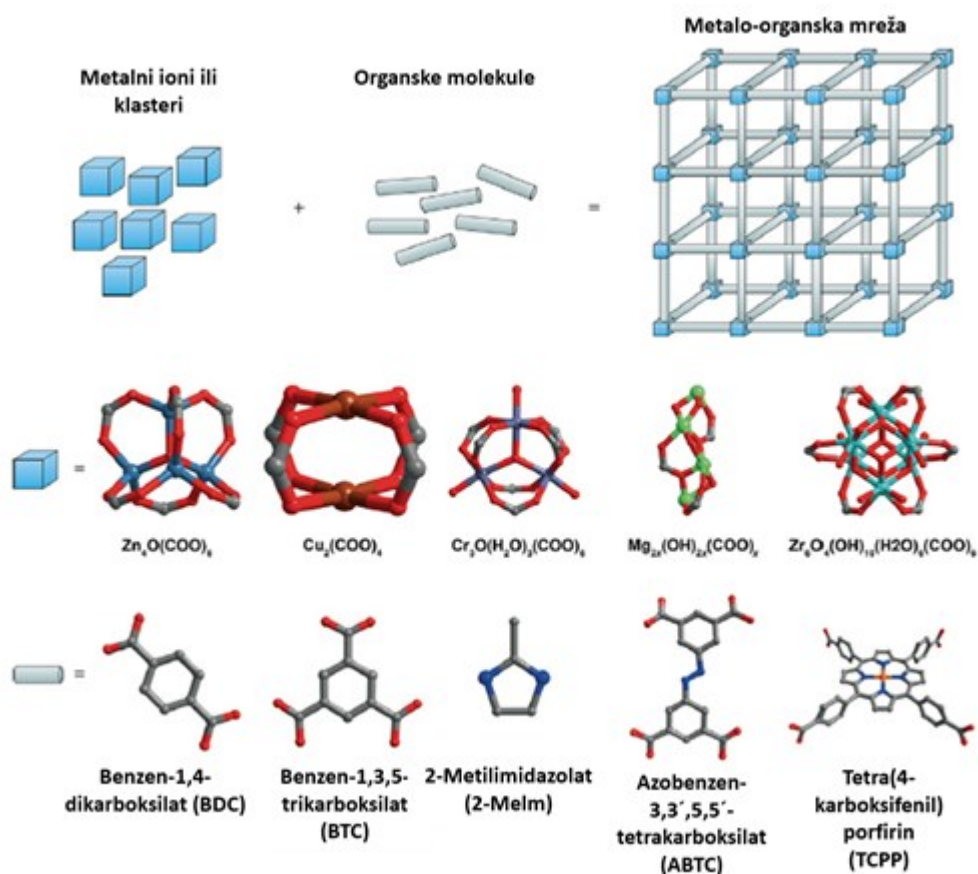
Osim izmjene gosta potaknute vanjskim podražajem, do izmjene molekule gosta može doći i promjenom okruženja. Primjerice, J. R. Nitschke je sa suradnicima pokazao da se zamjena „pospremljenih“ molekula fosfora može izvršiti dodatkom benzena (čije molekule zauzimaju vezna mjesta unutar domaćina, slika 16A). Istraživanje je zanimljivo i po tome što su izrazito reaktivan bijeli fosfor, uspjeli stabilizirati unutar hidrofobnih šupljina tetraedarskih kaveza, nastalih samo-udruživanjem organskih molekula i iona željeza. Prilikom ekstrakcije benzenom, fosfor reagira s kisikom u vodenoj otopini stvarajući fosfornu kiselinu (potvrđeno iz ^{31}P NMR spektra; za gornji spektar uzrokovan je benzenski, a za donji spektar vodeni sloj; slika 16B) čije dimenzije ograničavaju povratak molekule u tetraedarski kavez (slika 16C).²³



Slika 16.

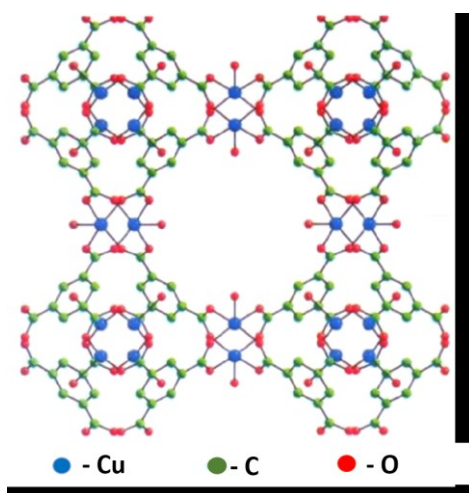
2.3. Metalo-organske mreže

Jedan od primjera tvari u kojima je moguće pospremiti druge tvari su metalo-organske mreže (engl. *metal-organic framework*, skraćeno MOF). Obično su to kristalni porozni materijali koji se sastoje od metalnih centara (kationa ili klastera) i organskih molekula koje u terminologiji metalo-organskih mreža nazivamo poveznicama (slika 17). Metalni centri čine čvorove koji su obično povezani organskim molekulama tvoreći tako trodimenzijsku mrežu koja ovisno o volumenu svojih pora i kanala (domaćina) može selektivno pospremiti molekule specifične građe i veličine (goste). Funkcija ili primjena MOF-a ovisi o interakcijama koje se ostvaruju između molekula domaćina i gosta. Tako se MOF-ovi često koriste kao spremnici plinova ili tekućina, katalizatori, mogu uklanjati razne sastojke iz smjese ili mogu poslužiti kao kemijski senzori. Kombinacijom čvorova i poveznica mogu se regulirati razna svojstva, a smatra se da će u budućnosti MOF-ovi predstavljati reakcijski prostor u kojem će se molekule moći dovesti u povoljnu orijentaciju što je presudno u kontroli ishoda kemijske reakcije.²⁴



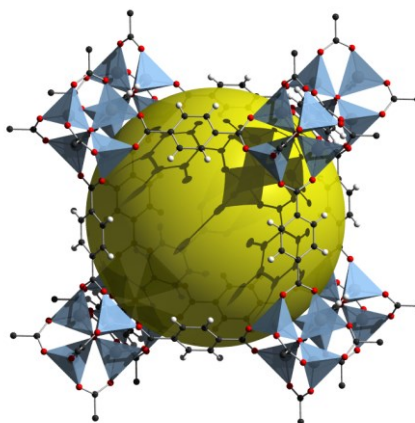
Slika 17. Općenita struktura MOF-ova i uobičajeni metalni centri i organske molekule.

Sinteza MOF-ova se većinom odvija u jednom koraku – „one-pot“ (reaktanti se pomiješaju s otapalom i reakcija se dalje nastavlja). Produkti su visoke čistoće i rijetko se javlja polimorfija, što ekonomski gledano daje prednost sintezi na većim skalama. Drugi, česti način sinteze je mehanokemijski. Ti su postupci također „one-pot“, a nekad ne zahtijevaju ni dodatak tekućine koja bi katalizirala reakciju. Primjer takve sinteze je reakcija bakrova(II) acetata i benzen-1,3,5-trikarboksilne kiseline, (slika 18). U slučaju da su nakon sinteze u porama molekule otapala još prisutne, mogu se ukloniti sušenjem pri povišenoj temperaturi ili sniženom tlaku.²⁴



Slika 18. Prikaz strukture kompleksa $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$.

Iznimnu pažnju zadnjih godina dobio je vodik kao „zeleno gorivo“ jer je produkt njegova izgaranja voda. Sintezom novih MOF-ova i modifikacijama već postojećih moguće je ugraditi molekule vodika u porozne šupljine. Glavni problem koji se javlja prilikom skladištenja vodika u MOF-ove je slaba apsorpcija (mala veličina molekule vodika i slabe interakcije koje ostvaruje s poroznim materijalom). Modifikacijama MOF-a, odnosno variranjem funkcionalnosti liganada i specifične površine materijala, moguće je povećati apsorpciju vodika. Veliku apsorpciju nije teško postići pri uvjetima visokog tlaka i niske temperature, međutim pri sobnoj temperaturi i atmosferskog tlaka dolazi do smanjenja apsorpcije.²⁵



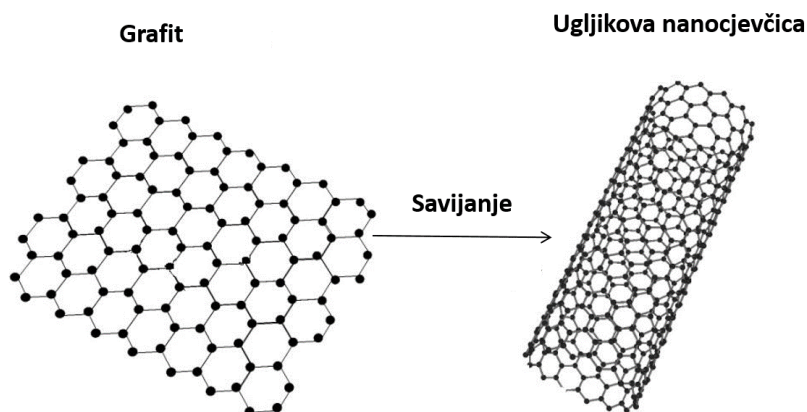
Slika 19. Prikaz jedinične ćelije MOF-a 5. Kugla žute boje predstavlja prostor u kojemu je moguće pohraniti molekule gosta. Atomi kisika su prikazani kao kuglice crvene, atomi ugljika crne, a atomi vodika bijele boje. Koordiniranjem cinkovih iona molekulama BDC-a nastaju kompleksi tetraedarske geometrije.

MOF-ovi se nastoje uvesti kao vodeći materijali u području energetike. Osim za skladištenje vodika, razni se MOF-ovi mogu koristiti za skladištenje drugih plinova, npr. metana ili ugljikovog dioksida. Koncentracija ugljikova dioksida u atmosferi, od predindustrijskog razdoblja, kada je iznosila oko 280 ppm, do danas je porasla iznad 400 ppm. Kao jedan od stakleničkih plinova, ugljikov dioksid pridonosi godišnjem povećanju prosječne temperature Zemljine atmosfere što ima negativne posljedice na globalnu biosferu. Ugljikov dioksid bi se mogao učinkovito skladištiti u materijale poput MOF-ova. Molekula ugljikovog dioksida je nepolarna, ali puno polarizabilnija od molekula vodika ili metana, stoga MOF-ovi čija površina sadrži funkcionalne skupine i koordinacijski nezasićeni ione metala, značajno pridonose apsorpciji molekula plina. MOF-5 (slika 18) i MOF-177 pokazali su se najprikladnijim sustavima za skladištenje molekula ugljikovog dioksida.²⁶

2.4 Koncepti spremnika molekula u nanokemiji

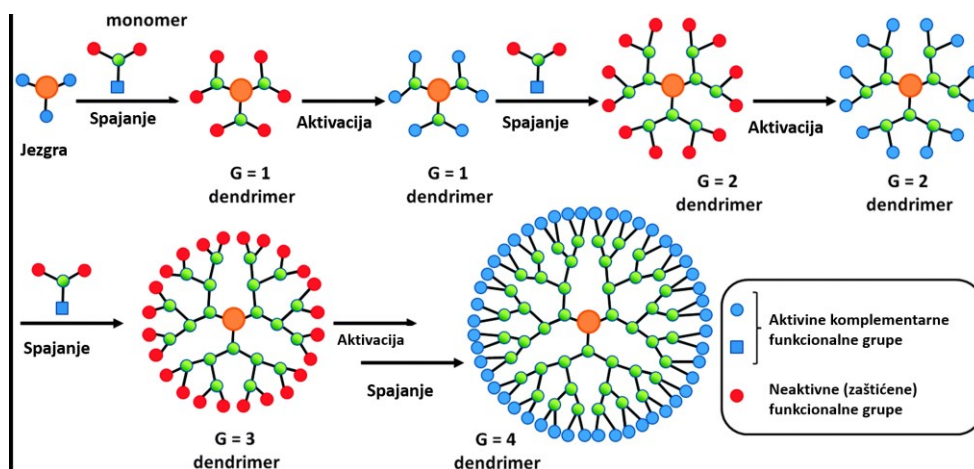
Nanokemija je grana kemije čiji je cilj priprava organskih i anorganskih materijala te uređaja nanometarskih dimenzija koji imaju nova, posebna, fizičko-kemijska svojstva što omogućuje njihovu raznoliku primjenu.²⁸ Problem koji se javlja kod sinteze ovih spojeva je potreba za uporabom velike sile na malu površinu. Veličine nanomaterijala obuhvaćaju dimenzije od 1 do 100 nm. Zanimljivo je da na toj razini, dolazi do promjene svojstava materijala koje nastaju uslijed povećanja reaktivne površine i dominacije kvantnih efekata. Navest ćemo nekoliko primjera koji ilustriraju ovu pojavu; bakar koji je na makroskopskoj razini narančasto-crvene boje, na nanorazini postaje proziran, inertna platina postaje katalizator, inače stabilan aluminij postaje zapaljiv, dok poznati izolator silicij postaje vodič. Još veće oscilacije u svojstvima iskazuju se kod zlata koji na nanorazini postaje katalizator, talište mu varira od 200 °C do 1068 °C, a boja se mijenja od žute, plave, roze do crvene.^{29,30}

Strukture koje su u posljednje vrijeme intenzivno istražuju i čija se specifičnosti te mogućnosti primjene temeljitije otkrivaju su: razne nanočestice metala, nanocijevčice, fulereni i dendrimeri. Ugljikova nanocijevčica, koju je predstavio Sumio Iijima 1991., jedan je od alotropa ugljika, pored dijamanta, grafita i fulerena. Najjednostavnija ili jednoslojna ugljikova nanocijevčica (SWCNT od eng. *single-wall carbon nanotubes*; jednoslojna cijevčica, MWCNT od eng. *multi-walled carbon tube*, višeslojna cijevčica) nastaje svijanjem lista umreženih ugljikovih atoma ili grafena, neprimjetno u cijevasti oblik (slika 19). Zahvaljujući stabilnosti kovalentne C-C veze, nanocijevčica (CTN, eng. *carbon nanotube*) je jedan od najlakših i najjačih poznatih materijala s izvrsnim sposobnostima toplinske i električne provodljivosti.³¹ Temeljem ovih jedinstvenih svojstava, CNT-ovi su pokazali veliki potencijal u raznim primjenama kao što su sportska odjeća, elektronički uređaji, baterije i kemijski senzori. Sve raširenija je i primjena CNT-ova u svrhu pročišćavanja zagađene vode.



Slika 20. Ugljikove nanocjevčice se odlikuju krutošću, jedinstvenim električnim i mehaničkim svojstvima zahvaljujući jakosti C–C veze.³⁸

Dendrimeri su visoko razgranate makromolekule, rigidne zvijezdaste strukture čija se dimenzija mjeri u nanometrima (slika 20).³² Definirani su pomoću tri komponente: središnjom jezgrom (određuje veličinu šupljine koja će biti u mogućnosti primiti molekulu gosta), unutarnjom granastom strukturom, dendritima i vanjskim površinskim funkcionalnim skupinama (utječu na topljivost spoja).



Slika 21. Prikaz nastajanja aktivnog dendrimera.

Danas se dendrimeri koriste u biomedicinskoj industriji, za dopremu lijekova i gena. Cilja se na isporuku širokog spektra lijekova do različitih područja tijela bez da pritom dođe do hidroliziranja ili enzimske razgradnje ishodnog spoja, lijeka. Kada dođe do cilja, spoj je u mogućnosti osloboditi lijek i postupno se otopiti.²⁷ Ovakav mehanizam bi bio presudan u kemoterapiji, gdje sustav isporuke lijekova može ciljati samo na maligni tumor dok štiti zdrave stanice.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. J.-M. Lehn, *Science* **260** (1993) 1762-1763.
2. E. Arunan, G. R. Desiraju, A. R. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1637-1641.
3. C. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7017-7036.
4. J. Cheney, J. -M. Lehn, J. P. Sauvage, M. E. Stubbs, *Chem. Commun.* **29** (1972) 1100-1101.
5. S. Varma, D. Sabo, S. B. Rempe, *J. Mol. Biol.* **37** (2007) 13-22.
6. D. J. Cram, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3657-3668.
7. A. P. Davis, D. N. Sheppard, B. D. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 348-357.
8. C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2431-2432.
9. B. Dietrich, M. W. Hosseini, J. -M. Lehn, R. B. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1282-1283.
10. P. A. Gale, *Chem. Commun.* **47** (2011) 82-86.
11. J. W. Steed, D. R. Turner, K. Wallace, Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry, J. WILEY & SONS, Chichester, **2007**.
12. D. J. Cram, S. Karbach, Y. H. Kim, L. Baczynskyj, G. W. Kallemeyn *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2575-2576.
13. A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **99** (1999) 931-968.
14. X. J. Liu, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 14120-14127.
15. E. S. Barrett, J. L. Irwin, A. J. Edwards, M. S. Sherburn, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 16747-16749.
16. J. C. Sherman, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2194-2204.
17. D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **30** (1991) 1024-1027.
18. J. Yoon, C. B. Knobler, E. F. Maverick, D. J. Cram, *Chem. Commun.* **14** (1997) 1303-1304.
19. J. Yoon, C. Sheu, K. N. Houk, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 9323-9339.

20. T. A. Robbins, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 196-199.
21. R. Warmuth, J. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 95-105.
22. K. Jankowska, C. V. Pagba, C. Piatnitski, K. Deshayes, P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 16423-16431.
23. P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **324** (2009) 1697-1699.
24. Y. R. Miao, K. S. Suslick *Advances in Inorganic Chemistry* **71** (2018) 403-434.
25. B. Sakintunaa, F. Lamari-Darkrimb, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 1121-1140
26. A. Schoedel, Z. Ji, O. M. Yaghi, *Nat. Energy* **1** (2016) 16034-16046.
27. G. K. Stylios, P. V. Giannoudis, T. Wan, *Injury* **36** (2005) 6-13.
28. S. Gao, Y. Zhao, P. Gou, N. Chen, Y. Xie, *Nanotechnology* **14** (2003) 538-541.
29. J. Luo, M. M. Maye, N. N. Kariuki, L. Wang, P. Njoki, Y. Lin, M. Schadt, C. J. Zhong, *Catalysis Today*, **99** (2005) 291-297.
30. N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **316** (2007) 732-735.
31. S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 1105-1113.
32. M. Sowinskaa, Z. Urbanczyk-Lipkowska, *New J. Chem.* **38** (2014) 2168-2203